

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-172111

(P2004-172111A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>  
H01M 8/08  
H01M 4/90  
H01M 8/04  
H01M 8/10

F 1  
H01M 8/08  
H01M 4/90  
H01M 8/04  
H01M 8/10

テーマコード (参考)  
5H018  
5H026  
5H027

審査請求 有 請求項の数 25 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-374674 (P2003-374674)  
(22) 出願日 平成15年11月4日 (2003.11.4)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-321366 (P2002-321366)  
(32) 優先日 平成14年11月5日 (2002.11.5)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005810  
日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
(74) 代理人 110000040  
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
(72) 発明者 中井 敏浩  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
(72) 発明者 石 軍  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
(72) 発明者 中村 新吾  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

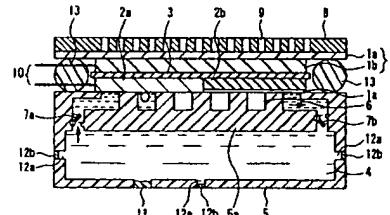
(54) 【発明の名称】液体燃料電池およびそれを用いた発電装置

(57) 【要約】

【課題】 発電停止時または低率発電時における液体燃料の反応を抑制するとともに、水素ガスの吸収を増大させることにより、エネルギー密度の高い液体燃料電池を提供する。

【解決手段】 酸素を還元する正極1と、水素吸蔵材料を含む負極2aと、前記正極1と前記負極2aとの間に配置されたセパレータ3(電解質層)と、液体燃料4とを含み、前記負極2aによって前記液体燃料4が酸化される際に気体が生成する液体燃料電池であって、液体燃料4から発生した気体を利用して、発電電気量に応じて前記負極2aによって前記液体燃料4が酸化される反応を調節する調整手段を備える液体燃料電池とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素を還元する正極と、水素吸蔵材料を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、液体燃料とを含み、前記負極によって前記液体燃料が酸化される際に気体が発生する液体燃料電池であって、

前記液体燃料から発生した気体を利用して、発電電気量に応じて前記負極によって前記液体燃料が酸化される反応を調節する調整手段を備えていることを特徴とする液体燃料電池。

【請求項 2】

前記調整手段が、前記液体燃料から発生した気体を負極に接するように保持することができる気体保持部を備えている請求項 1 に記載の液体燃料電池。 10

【請求項 3】

前記気体保持部が、前記液体燃料から発生した気体を保持した状態で、前記液体燃料と前記負極とが接触しないように配置されている請求項 2 に記載の液体燃料電池。

【請求項 4】

前記気体保持部が管状部を備え、前記管状部が 2 以上の方に向けて設置されている請求項 2 または 3 に記載の液体燃料電池。

【請求項 5】

前記調整手段が、前記液体燃料から発生した気体により増加する圧力により作動する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液体燃料電池。 20

【請求項 6】

前記管状部が、前記液体燃料および前記液体燃料から発生した気体を一方向にのみ流すための逆止弁をさらに備えている請求項 4 または 5 に記載の液体燃料電池。

【請求項 7】

前記液体燃料から発生した気体が水素である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 8】

前記負極の液体燃料側の表面には、水処理がさらに施されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 9】

前記水処理が、前記負極の表面にフッ素樹脂を塗布することによりなされている請求項 8 に記載の液体燃料電池。 30

【請求項 10】

前記フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロビレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドおよびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択された少なくとも一つである請求項 9 に記載の液体燃料電池。

【請求項 11】

前記負極の液体燃料側の表面には、水素を原子状に解離させる機能および水素を酸化する機能から選択された少なくとも一つの機能を備えた触媒がさらに付与されている請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の液体燃料電池。 40

【請求項 12】

前記触媒が、Pt、Pd、Ru および Ni からなる群から選択された少なくとも一つの元素を含む請求項 11 に記載の液体燃料電池。

【請求項 13】

前記触媒が、多孔性のカーボンに担持されている請求項 11 または 12 に記載の液体燃料電池。

【請求項 14】

前記負極の一部が、水素を酸化する機能を備えたガス拡散電極からなる請求項 1 ~ 13 50

のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 15】

前記ガス拡散電極が、Pt、Pd、RuおよびNiからなる群から選択された少なくとも一つの元素を含む請求項14に記載の液体燃料電池。

【請求項 16】

前記元素が、多孔性のカーボンに担持されている請求項15に記載の液体燃料電池。

【請求項 17】

前記ガス拡散電極が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドおよびポリクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択された少なくとも一つを含む請求項14～16のいずれかに記載の液体燃料電池。

10

【請求項 18】

前記液体燃料から発生した気体と前記液体燃料とを分離するための気液分離膜をさらに備えた請求項1～17のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 19】

前記気液分離膜が、微孔性ポリテトラフルオロエチレン膜からなる請求項18に記載の液体燃料電池。

【請求項 20】

前記水素吸蔵材料が、水素吸蔵合金およびカーボンナノチューブから選択されたいずれか一つである請求項1～19のいずれかに記載の液体燃料電池。

20

【請求項 21】

前記電解質層が、KOH、NaOHおよびLiOHからなる群から選択された少なくとも一つを溶解した水溶液を含んでいる請求項1～20のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 22】

前記液体燃料が、NaBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>、KHおよびNaHからなる群から選択された少なくとも一つを含む請求項1～21のいずれかに記載の液体燃料電池。

【請求項 23】

複数の発電要素が、直列および並列から選ばれたいずれか一方で電気的に接続された発電装置であって、

30

前記発電要素の少なくとも一つが、請求項1～22のいずれかに記載の液体燃料電池であることを特徴とする発電装置。

【請求項 24】

前記液体燃料電池以外の発電要素が、水素および酸素から発電する燃料電池である請求項23に記載の発電装置。

【請求項 25】

前記液体燃料電池から同一発電装置内の他の燃料電池に気体を導く手段をさらに備えている請求項23または24に記載の発電装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料として液体を用いた液体燃料電池およびそれを用いた発電装置に関する

【背景技術】

【0002】

近年、ラップトップコンピュータ、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である二次電池はますます小型化、高容量化が要望されている。現在、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源として需要が増大している。しかし、使用されるコードレス機器の種類によっては、このリチウム二次電池では未だ十分な連続使用時間と保証する程度までに

50

は至っていない。

#### 【0003】

このような状況の中で、上記要望に応え得る電池の一例として、空気電池、燃料電池などが考えられる（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

#### 【0004】

空気電池は、空気中の酸素を正極の活物質として利用する電池であり、電池内容積の半を負極の充填に費やすことが可能であることから、エネルギー密度を増加させるためには好適な電池であると考えられる。しかし、この空気電池には、電解液として使用するアルカリ溶液が空気中の二酸化炭素と反応して劣化してしまうという問題がある。

#### 【0005】

また、燃料電池については、用いる燃料に関していくつかの候補が挙げられているが、それぞれ種々の問題点を有しており、最終的な決定がまだなされていない。例えば、燃料として純水素を用いる場合には、水素スタンドなどの燃料供給設備の整備に時間と膨大な資金が必要である。また、水素は非常に軽い可燃性ガスであるためその取り扱いが難しく、安全性の面でも問題がある。さらに、燃料としてガソリンを用い、ガソリンを改質して水素を取り出す場合には改質装置が必要となり、また改質の効率があまり高くないなどの問題もある。また、燃料としてメタノールを用いる場合には、改質メタノールを使用するときにはガソリンと同じような問題が生じ、改質せずにそのままメタノールを燃料として使用すると、出力や効率などが低くなり、燃料であるメタノールが電解質膜を透過してしまう量も大きいという問題がある。

#### 【0006】

そこで、新たな水素燃料源として水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) が注目されました。水素化ホウ素ナトリウムは下記反応式により水素を発生させる。

#### 【0007】

(化1)



上記加水分解反応はアルカリ水溶液中では起こりにくいため、水素化ホウ素ナトリウムをアルカリ水溶液中で安定に保存可能であり、新規な水素燃料源として期待されている。

#### 【0008】

近年、水素吸蔵合金を負極に用いた電池を、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{KH}$ 、 $\text{NaH}$ などの可溶性金属水素化物燃料で、充電状態にするアルカリ燃料電池が開発されている（例えば、特許文献3、特許文献4参照。）。このアルカリ燃料電池は、負極に燃料が供給されて水素が発生し、この水素を一旦負極に吸収させて反応させる。水素が負極に吸収貯蔵されることにより、放電レートに応じて水素を反応に用いることができる。また、燃料である金属水素化物は、水溶液などの液体に溶解させて用いられる。特に、 $\text{NaBH}_4$ はアルカリ水溶液中で安定であるので、アルカリ水溶液に溶解させて用いられる。このアルカリ燃料電池は、正極に空気極を用いる場合は、燃料および酸素の供給さえ行えば連続的に使用することができます。

【特許文献1】米国特許第3419900号明細書

【特許文献2】特開昭60-54177号公報

【特許文献3】特開2002-289252号（特許第3342699号）公報

【特許文献4】米国特許第5599640号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

上記アルカリ燃料電池に金属水素化物水溶液を燃料として供給すると、燃料と負極である水素吸蔵合金が接することにより金属水素化物の加水分解反応が起こり、燃料電池が発電をしていくとも燃料中の金属水素化物の分解反応が継続する。この場合、負極と金属水素化物との反応で生成した水素は発電に利用されることなく、燃料を無駄に消費してしまうことになる。このため用意した燃料の一部しか電力として取り出すことができず、

10

20

30

40

50

燃料電池のエネルギー密度を大きく低下させる原因となっていた。

#### 【0010】

ここで、燃料の負極への供給をコントロールする補器を用いることで、燃料の無駄な消費は抑制できる。しかし、この場合、補器を用いることにより燃料電池全体の体積が大きくなってしまう。加えて、燃料電池の構造が複雑になり、燃料電池を小型ポータブル電源として用いることが困難となる。

#### 【0011】

これに対し、正極、電解質層および負極に弾力性を付与し、負極と燃料が反応して発生する水素ガスを燃料と負極との間に貯めることにより、発電しているときのみ負極と燃料が接触するようにした燃料電池も考えられる。例えば、正極、電解質層および負極の一体化物に弾力性を付与し、水素ガスが発生すると、この一体化物が燃料とは反対側に湾曲することにより、負極と燃料との接触を遮断する方法が考えられる。

10

#### 【0012】

しかし、上記方法では負極に水素吸蔵合金を用いる場合には、負極に上記機能を実現できるような弾力性を与えることは難しい。また、上記方法では負極と燃料との間の水素ガスに高い圧力がかかるため、水素ガスが正極側に流出するおそれがある。これを防ぐためには、電解質層にガスを透過しない膜状のイオン伝導性電解質を配置する必要があり、コスト高になる。さらに、上記正極、電解質、負極一体化物が変形を繰り返すため、正極から触媒層が、または負極から水素吸蔵合金が、それぞれ脱落しやすくなり、電極の耐久性にも問題がある。

20

#### 【0013】

本発明は、発電停止時または低率発電時における液体燃料の反応を抑制するとともに、水素ガスの吸収を増大させることにより、エネルギー密度の高い液体燃料電池を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明の液体燃料電池は、酸素を還元する正極と、水素吸蔵材料を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、液体燃料とを含み、前記負極によって前記液体燃料が酸化される際に気体が発生する液体燃料電池であって、前記液体燃料から発生した気体を利用して、発電電気量に応じて前記負極によって前記液体燃料が酸化される反応を調節する調整手段を備えていることを特徴とする。

30

#### 【0015】

また、本発明の発電装置は、複数の発電要素が、直列および並列から選ばれたいずれか一方で電気的に接続された発電装置であって、前記発電要素の少なくとも一つが、上記液体燃料電池であることの特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0016】

本発明は、発電停止時または低率発電時における液体燃料の反応を抑制するとともに、水素ガスの吸収を増大させることにより、エネルギー密度の高い液体燃料電池を提供することができる。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0018】

本発明の液体燃料電池の一実施形態は、酸素を還元する正極と、水素吸蔵材料を含む負極と、正極と負極との間に配置された電解質層と、金属水素化物を含む液体燃料を貯蔵した液体燃料貯蔵部とを含み、負極と液体燃料との接触部には、液体燃料から発生した気体を集めて保持することができる気体保持部を設けたものである。また、気体保持部は、液体燃料から発生した気体を保持した状態で、液体燃料と負極とが接触しないように配置されている。

50

## 【0019】

負極と液体燃料との接触部に液体燃料から発生した気体を集めて保持することができる気体保持部を設けることにより、発電停止時または低率発電時において負極と液体燃料とが反応して発電に利用されない水素が発生すると、その水素が気体保持部に蓄積される。この気体保持部に水素が蓄積されると、負極と液体燃料との接触がこの蓄積された水素により遮断され、負極と液体燃料との反応が停止する。これにより、液体燃料の無駄な消費を抑制することができ、液体燃料電池のエネルギー密度を向上できる。なお、燃料電池の通常の発電時には気体保持部内の水素が消費され、この気体保持部に液体燃料が流入し、再び負極と液体燃料とが接触することにより、負極と液体燃料とが反応して水素が発生し、発電を継続できる。

10

## 【0020】

液体燃料電池の発電電気量が多いときは気体保持部内に蓄積された水素が大量に消費されるため、気体保持部に流入する液体燃料も多くなる。従って、負極と液体燃料とが接する面積も増大し、水素も大量に発生する。一方、発電電気量が少ないときは気体保持部の水素の消費は少ないため、気体保持部に流入する液体燃料も少なくなる。従って、負極と液体燃料とが接する面積も減少し、水素の発生も少なくなる。即ち、発電電気量に応じて負極と液体燃料との反応を調節することができる。

## 【0021】

気体保持部の構造としては、液体燃料が流入する開口部を備えるとともに、発生した気体を負極の液体燃料側の表面に保持することができる構造であれば、特にその種類は限定されるものではない。例えば、負極の液体燃料側の表面に発生した水素ガスを集めることができるように、液体燃料貯蔵部と負極との間に仕切り部材により蓄積部を形成する構造により、気体保持部の機能を発揮させることができる。

20

## 【0022】

さらに、気体保持部を管形状にしてその管状部の設置方向を二方向以上とすることにより、燃料電池の設置方向にかかわらず発生した気体を気体保持部に保持することができるようになるため、発電効率が向上する。

## 【0023】

また、管形状の気体保持部の両端には、発生する気体の圧力によって作動する逆止弁が、管状部内の液体燃料および気体が一方向に流れるように設置されていることが好ましい。これにより、液体燃料が循環し、燃料の利用率が向上する。

30

## 【0024】

気体保持部の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、硬質ポリ塩化ビニル、ポリフルオロビレン、ポリエチレンなどの合成樹脂、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼などの耐食性金属から構成することができますが、液体燃料中で化学的に安定であり、気体を透過しない材料であれば特にその種類は限定されない。

## 【0025】

負極の気体保持部側（液体燃料側）の表面には、水処理が施されていることが好ましい。気体保持部に蓄積した水素ガスを利用して発電する際、負極表面に水処理を施していると負極である水素吸蔵材料への水素の吸収が速やかに起こるからである。

40

## 【0026】

また、この水処理は、負極の表面にフッ素樹脂を塗布することによりなされていることが好ましい。フッ素樹脂は、水性に優れているからである。このフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロフルオロビレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレンなどを使用することができます。

## 【0027】

また、負極の気体保持部側（液体燃料側）の表面には、さらに水素を原子状に解離させる機能および水素を酸化する機能から選択された少なくとも一つの機能を備えた触媒が付

50

与されていることが好ましい。水素を原子状に解離させる機能を備えた触媒を付与すると、水素吸蔵材料への水素の吸収を促進することができる。また、水素を酸化する機能を備えた触媒を付与すると、水素の酸化を促進して、負極での放電を補助することができる。なお、この触媒は負極中に含有させてもよい。

[0028]

上記触媒は、燃料電池の使用温度で水素を原子状に解離させる機能または水素を酸化する機能を備えていればよく、例えは、Pt、Pd、Rh、Niなどの金属を用いることができる。この中でも特にPtは上記触媒機能に優れているため、好適に用いることができる。

[ 0 0 2 9 ]

また、この触媒は、多孔性のカーボンに担持されていることが好ましい。触媒を多孔性のカーボンに担持することにより、触媒全体の表面積を増加でき、水素と触媒との反応面積が増加して、水素の解離または酸化反応を促進することができるからである。

[0.030]

また、触媒を担持する担体はカーボンが好ましい。触媒が水素を酸化するときに電子運動を伴うが、その際に導電性を有するカーボンを用いると反応が円滑に進行するからである。

[0.031]

さらに、気体保持部に生成した水素を酸化するために、負極の一部を水素を酸化する機能を有するガス拡散電極とすることも有効である。水素吸蔵材料を含む負極の表面では金属水素化物の分解反応を行わせ、ガス拡散電極では気体保持部に生成した水素の酸化反応を行わせることにより、負極の表面に水素を酸化する機能を有する層を形成するよりも、効率よく気体保持部に生成した水素を消費することができるからである。

[ 0 0 3 2 ]

ガス拡散電極は、水素を原子状に解離させる機能または水素を酸化する機能を備えた触媒を含んでいます。その触媒としては、例えば、Pt、Pd、Rh、Niなどの金属を用いることができます。この中でも特にPtは上記触媒機能に優れているため、好適に用いることができます。

[ 0 0 3 3 ]

また、この触媒は、多孔性のカーボンに担持されていることが好ましい。触媒を多孔性のカーボンに担持することにより、触媒全体の表面積を増加でき、水素と触媒との反応面積が増加して、水素ガスの解離または酸化反応を促進することができるからである。

[0.034]

また、触媒を担持する担体はカーボンが好ましい。触媒が水素を酸化するときに電子移動を伴うが、その際に導電性を有するカーボンを用いると反応が円滑に進行するからである。

[0.035]

また、ガス拡散電極は、フッ素樹脂を含むことが好ましい。フッ素樹脂は、水性に優れているため、水素ガスの解離または酸化反応を促進することができるからである。このフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロアロビレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレンなどを使用することができます。

[ 0 0 3 6 ]

液体燃料と負極が反応して発生した気体と液体燃料とを分離するために、気液分離膜を気体保持部あるいは気体保持部と繋がるいすれかの場所に配置することも有効である。特に、ガス拡散電極の液体燃料側に気液分離膜を配置すると、発生した気体と液体燃料が分離してガス拡散電極には発生したガスのみが接するようになるため、ガス拡散電極の表面が濡れることなく、高い水素酸化能力を維持することができます。

[0037]

気液分離膜は、気体と液体を分離できる膜であり、液体燃料に対して化学的に安定であればよいが、微孔性ポリテトラフルオロエチレン膜が好適に用いられる。

#### 【0038】

また、水素吸蔵材料としては、水素吸蔵合金またはカーボンナノチューブが好ましい。これらは、水素の吸蔵能力に優れているからである。

#### 【0039】

また、電解質層としては、KOH、NaOHおよびLiOHからなる群から選択され少なくとも一つを溶解した水溶液を含んでいることが好ましい。高いイオン伝導性を付与できるからである。

#### 【0040】

また、液体燃料としては、金属水素化物を溶解したアルカリ水溶液が好ましい。金属水素化物はアルカリ水溶液中で安定に保存可能だからである。この金属水素化物としては、負極である水素吸蔵材料と接することにより如水分解反応が起こる化合物であればよく、中でもNaBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>、KHおよびNaHからなる群から選択され少なくとも一つであることが好ましい。これらは、水に容易に溶解でき、また単位質量当たりの水素供給量が多いからである。

#### 【0041】

一つの液体燃料電池では起電力1.23V以下であり、多くの電子機器を駆動するには起電力が不足する。複数の液体燃料電池を直列に接続して発電装置を構成することにより、様々な電子機器を駆動することのできる起電力が得られる。

#### 【0042】

高い起電力の発電装置を構成するために、本発明の液体燃料電池と他の発電要素、例えば燃料電池、二次電池、キャパシターを直列に接続することもできる。また、液体燃料電池と並列に、液体燃料電池より短時間の高率放電特性に優れたキャパシターあるいは二次電池を接続することにより、高率放電特性に優れたエネルギー密度の高い発電装置を構成することができる。

#### 【0043】

液体燃料電池と直列または並列に接続する発電要素として、水素および酸素から発電する燃料電池が好ましい。酸素は空気含まれるため、酸素用の特別な貯蔵部が不要で、酸素を還元する電極だけあればよく、エネルギー密度が高い電池となる。また、水素は本発明の液体燃料電池で、金属水素化物と水素吸蔵合金の反応により発生する水素を利用するため、液体燃料電池用の金属水素化物用貯蔵部以外の新たに水素用の貯蔵部を必要としない。

#### 【0044】

同一発電装置内において、水素を燃料とする燃料電池を、本発明の液体燃料電池と直列あるいは並列に接続する場合、液体燃料電池の気体保持部から、水素を燃料とする燃料電池の水素極部（負極部）へ水素を導くための導管を設けることが好ましい。これにより、液体燃料電池から発生した水素を利用することで、水素を燃料とする燃料電池のための水素貯蔵部を新たに設ける必要がなくなり、発電装置を小型化できるからである。

#### 【0045】

液体燃料電池の負極と液体燃料との接触部に液体燃料から発生する気体を集めて保持することができる気体保持部を設けることにより、液体燃料電池の発電停止時または低率発電時ににおいて、負極と液体燃料とが反応して発電に利用されない水素が発生すると、その水素が気体保持部に蓄積される。この蓄積された水素は導管により他の水素を燃料とする燃料電池の水素極部へ導かれる。この気体保持部および水素極部に水素が蓄積されると、負極と液体燃料との接触がこの蓄積された水素により遮断され、負極と液体燃料との反応が停止する。これにより、液体燃料の無駄な消費を抑制することができ、液体燃料電池のエネルギー密度を向上できる。なお、液体燃料電池の通常の発電時には水素極部および気体保持部の水素が消費され、この気体保持部には液体燃料貯蔵部から新たに液体燃料が流入し、再び負極と液体燃料とが接触することにより、負極と液体燃料とが反応して水素が

10

20

30

40

50

発生し、発電を継続できる。

【0046】

水素を燃料とする燃料電池の水素極部へ水素を導くための導管に気液分離膜を設けて、液体燃料と水素を分離することも有効である。水素極部に水素のみを供給することにより、安定に発電することができるからである。

【0047】

次に、本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。

【0048】

(実施形態1)

図1は、本発明の実施形態1における液体燃料電池の断面図である。正極1は、例えば、多孔質炭素粉末に触媒を担持した炭素粉末からなるカーボン層1bと、ポリテトラフルオロエチレンからなる気液分離シート1aとを積層して構成される。正極1は酸素を還元する機能を有しており、多孔質炭素粉末に触媒を担持することによりその性能を向上させることができる。その触媒には、銀、白金、ルテニウム、酸化イリジウム、希土類酸化物、酸化マンガン、または銀、白金、ルテニウムを少なくとも一つ含む合金などが用いられる。また、正極1のカーボン層1bには、水性を付与するためポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子が含有されている。

【0049】

負極2a(水素吸蔵合金極)は、水素吸蔵材料を導電性基体に固着して形成され、燃料を酸化する機能を有している。水素吸蔵材料としては、水素吸蔵合金、またはカーボンナノチューブなどの炭素材料を用いることができ、特に水素吸蔵合金が適している。その水素吸蔵合金としては特にその種類は限定されることはないが、例えば、 $L_a N_i$ で代表される $A B_5$ 型水素吸蔵合金、 $X_n M_n$ またはその置換体で代表される $A B_2$ 型水素吸蔵合金、 $M_2 N_i$ またはその置換体で代表されるマグネシウム系の $A_2 B$ 型水素吸蔵合金、固溶体型バナジウム系水素吸蔵合金などを用い得る。それらの中でも、希土類元素の混合物であるミッショメタル(Mm)を用い、且つ $N_i$ の一部を $C_0$ などで置換した $Mm N_i$ 系の $A B_5$ 型水素吸蔵合金が特に好適に用いられる。耐久性および水素の吸蔵・放出の能力に優れているからである。

【0050】

負極2aの導電性基体としては、電解質に対して耐食性を持つ材料からなり、水素吸蔵材料から電気的な接触が得られる基体であればよく、例えば、ニッケル製またはニッケルメッキした鉄製のパンチングメタル、発泡金属体などが用いられる。

【0051】

負極2aの水素吸蔵材料を導電性基体に固着させるための接着剤としては、電解質中で化学的に安定で粘着性を有する材料であればよく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ラテックスなどを用いることができる。中でもポリテトラフルオロエチレンは負極2aに水性を付与することから好適に用いられる。

【0052】

負極2bは、水素を電気化学的に酸化する機能を備えたガス拡散電極であり、負極2aと同一平面上に配置されている。このガス拡散電極としては、正極1のカーボン層1bと同様の構成のものを用いることができ、その触媒としては、例えば白金微粒子などを用いることができる。負極2bの液体燃料側の面には気液分離シート1aが設置されている。また、負極2aと2bは電気的に並列に接続されている。

【0053】

本実施形態の電解質としては、液状のものであれば種々のものを用い得るが、特にアルカリ水溶液が好適に用いられる。このアルカリ水溶液としては、例えば、 $KOH$ 、 $NaOH$ 、 $LiOH$ などのアルカリ金属の水酸化物を10~40質量%程度水に溶解したもののが好ましく、複数のアルカリ金属の水酸化物を含んでいける混合電解質も用いることができる。

【0054】

10

20

30

40

50

上記電解質を保持して電解質層を構成するため、正極 1 と負極 2a および 2b との間にセパレータ 3 を配置する。セパレータ 3 の材質は電解質に対して安定であれば特にその種類は限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどからなる不織布が用いられる。また、電解質溶媒に水を用いる場合、セパレータ 3 の表面を親水化処理することが好ましい。

#### 【0055】

液体燃料 4 の水素供給源としては金属水素化物が用いられるが、その金属水素化物としては、例えば、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{KAiH}_4$ 、 $\text{KH}$ 、 $\text{NaH}$ などが用いられ、特に $\text{NaBH}_4$ が好適に用いられる。 $\text{NaBH}_4$ は、水またはアルカリ水溶液中で他の金属水素化物より安定であり、また、水素吸蔵合金との反応も穏やかだからである。水素供給源である金属水素化物は、液体電解質に溶解または混合された状態で用いることができる。

10

#### 【0056】

正極 1、電解質層を構成するセパレータ 3、負極 2a および 2b は、それぞれシート状の形状であり、正極 1、セパレータ 3、負極 2a および 2b の順に積層されて、電極・電解質一体化物を構成している。

#### 【0057】

負極 2a、2b のセパレータ 3 と反対側には液体燃料 4 を貯蔵する燃料タンク 5 が隣接して設けられている。燃料タンク 5 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、硬質ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの合成樹脂や、ステンレス鋼などの耐食性金属から構成されている。ただし、燃料タンク 5 を金属で構成する場合で、複数のセルを直列に接続して燃料電池モジュールを構成する場合は、それぞれのセル同士が電気的に短絡しないように燃料タンク 5 の表面を絶縁体で被覆する必要がある。

20

#### 【0058】

負極 2a、2b と液体燃料 4 との接触部には、液体燃料 4 から発生した気体を集めて保持することができる気体保持部 6 が設けられている。本実施形態の気体保持部 6 は、液体燃料貯蔵部である燃料タンク 5 と負極 2a、2b との間に設けられた仕切り板 5a により形成されている。この仕切り板 5a の負極側の面には、図 2 に示すのようなシグサグ状の溝状部が形成されている。この溝状部と負極 2a、2b により、気体保持部 6 は管状部を形成している。

30

#### 【0059】

気体保持部 6 の両端には、気体保持部 6 内の液体燃料 4 および液体燃料 4 から発生した気体が一方向に流れるように逆止弁 7a および 7b が設置されている。気体保持部 6 内の液体燃料 4 と負極 2a が反応して水素ガスが発生すると、気体保持部 6 内の内圧が上昇して逆止弁 7a が閉鎖する。さらに、水素ガスが発生すると気体保持部 6 内の液体燃料 4 は逆止弁 7b 側へ押し出され、気体保持部 6 内は水素ガスで満たされた状態になる。発電を始めると、気体保持部 6 内の水素ガスは負極 2b (ガス拡散電極) によって酸化される。このとき、気体保持部 6 内は減圧状態になるため逆止弁 7b が閉鎖され、逆止弁 7a により液体燃料 4 が気体保持部 6 内に流入する。上記の仕組みにより気体保持部 6 内の液体燃料 4 は一方向に循環する。

40

#### 【0060】

上記液体燃料 4 の循環の仕組みを効率よく行うためには、気体保持部 6 内の液体燃料 4 の流れ方向に対して、負極 2a と 2b はこの順で設置されなければならない。そうすることにより、気体保持部 6 内の水素ガスは負極 2b によって消費され、逆止弁 7b より液体燃料 4 のみが燃料タンク 5 に戻ることができる。

#### 【0061】

上記気体保持部 6 内の液体燃料 4 と水素ガスが管状部内で混在するように、管状部の管径は細くすることが好ましく、具体的には管径は 1 ~ 3 mm が好ましく、1 ~ 2 mm がより好ましい。管径を大きくすると、管内で液体燃料 4 と水素ガスが入れ替わり、液体燃料 4 は燃料電池設置面側に流れてしまう。これに対し、管径を細くすると、表面張力により

50

液体燃料4と水素ガスが重力によって入れ替わることなく混在することができる。このため、上記循環により、液体燃料4および水素ガスは重力の方向とは関係なく一方向に流れようになる。従って、本実施形態の燃料電池は設置方向が限定されず、ポジションフリーとすることができます。

#### 【0062】

また、正極1のセパレータ3と反対側にはカバー板8が設けられており、カバー板8の正極1と接する部分には空気孔9が設けられている。これにより、空気孔9を通して大気中の酸素が正極1と接することができます。

#### 【0063】

正極1および負極2aには集電体10が接続されており、集電体10は、例えば、白金、金などの貴金属や、ニッケルもしくはニッケルメッキをした耐食性金属、またはカーボンなどから構成されている。

#### 【0064】

燃料タンク5には液体燃料4を供給するための燃料供給口11が設けられている。液体燃料4は燃料供給口11から供給されて燃料タンク5に補充される。燃料電池が発電するときは、燃料供給口11は密閉されて液体燃料4が燃料電池より漏れないようにする。

#### 【0065】

燃料タンク5の電極面側以外の面には気液分離孔12aと気液分離膜12bとが設置されている。気液分離膜12bは、上記負極2b（ガス拡散電極）によって消費されなかつた水素が燃料タンク5に排出された場合、燃料タンク5内の内圧が上昇してタンクが破裂するのを防ぐために、ガスのみをタンク外へ排出する機能を有している。

#### 【0066】

また、カバー板8の気液分離シート1aと燃料タンク5との間には、ゴム製のシール材13が配置されている。

#### 【0067】

##### （実施形態2）

図3は、本発明の実施形態2における液体燃料電池の断面図である。本実施形態は、実施形態1の液体燃料電池の負極を負極2a（水素吸蔵合金極）のみとし、新たに固体高分子型燃料電池16を設け、気体保持部6を固体高分子型燃料電池16にまで導いた構造である。

#### 【0068】

固体高分子型燃料電池16の正極は、拡散層15と正極触媒層17からなり、負極は拡散層15と負極触媒層18からなる。また、その正極触媒層17と負極触媒層18との間には固体高分子電解質膜14が配置されている。さらに、負極触媒層18の液体燃料側には、気液分離シート1aが配置されている。固体高分子型燃料電池16は、負極2aと液体燃料4との反応で発生した水素と空気中の酸素により発電する。本実施形態は、2組の正極および負極を電気的に直列に接続することにより、高い電圧が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0070】

##### （実施例1）

以下のようにして実施形態1と同様の構造の液体燃料電池を作製した。

#### 【0071】

正極1は次のように作製した。カボット（CABOT）社製の白金微粒子を担持したカーボン“BP-2000”（商品名）0.25gを30cm<sup>3</sup>の蒸留水に添加して10分間混合した後、濃度60質量%のポリテトラフルオロエチレンの水性分散液0.18gを添加し、さらに20分間混合した。その後、n-ブタノール8cm<sup>3</sup>を添加して20分間混合し、さらに200℃に加温して20分間混合した後、凝集

10

20

30

40

50

体を沈降させ、上澄みを除去して、正極触媒ペーストを得た。得られたペーストを40メッシュのニッケルメッシュ板電極支持体に塗布して乾燥してカーボン層1bとし、これをジャパンゴアテックス社製のポリテトラフルオロエチレンシートである“ゴアテックス”（商品名、厚さ100μm、空孔率50%）フィルム（気液分離シート1a）に9MPaの圧力で圧着して正極1とした。

#### 【0072】

負極2a（水素吸蔵合金極）は次のように作製した。組成式： $MmNi_{3.48}Co_{0.74}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ （Mmは、La 33質量%、Ce 47質量%、Pr 5質量%、Nd 15質量%からなるニッケルメタル）からなる水素吸蔵合金100%に、5質量%のポリ-N-ビニルアセトアミド水溶液6%、カルボキシメチルセルロース0.1%および50質量%のラテックスの水性分散液1.3%を添加して混合し、負極合剤含有ペーストを得た。得られたペーストをニッケル発泡体からなる基体に塗布・充填し、乾燥して負極合剤層を形成した後、加圧成形して負極2aとした。

10

#### 【0073】

負極2b（ガス拡散電極）は正極と同様の方法で作製した。ただし、カーボンの代わりに白金微粒子を担持させた活性炭（白金微粒子および活性炭の全質量に対する白金微粒子の割合は5質量%）を用いた。なお、白金の塗布量は、4mg/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0074】

電解質は30質量%のKOH水溶液を用い、セバレータ3は厚さ120μmのスルホン化ポリアロビレン製の不織布を用い、液体燃料は1.6質量%のNaBH<sub>4</sub>のアルカリ水溶液を用いた。アルカリ水溶液としては、29.5質量%のKOH水溶液を用いた。

20

#### 【0075】

なお、気体保持部6は、断面2×2mmの管状とした。

#### 【0076】

##### （実施例2）

以下のようにして実施形態2と同様の構造の液体燃料電池を作製した。

#### 【0077】

本実施例は、図8に示したように、実施例1で作製した液体燃料電池において、負極2b（ガス拡散電極）を配置する代わりに、負極全体を負極2a（水素吸蔵合金極）にした電池を1個、および固体高分子型燃料電池16を1個結合して作製した。また、液体燃料電池の気体保持部6は、図8に示したように固体高分子型燃料電池16の気体保持部6と連結した。それぞれの液体燃料電池および固体高分子型燃料電池16は電気的に直列に接続して発電装置を構成した。

30

#### 【0078】

本実施例で用いた固体高分子型燃料電池は、次のようにして作製した。先ず、ライオンアクソ社製の“ケーチェンブラックEC”（商品名）を50質量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50質量部担持した白金担持カーボンを10質量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン”（商品名、固体分濃度5質量%）溶液を75質量部、フッ素樹脂バインダとしてダイキン社製のポリテトラフルオロエチレンエマルジョン溶液“D1”（商品名、エマルジョン濃度60質量%）を10質量部および水を5質量部準備した。これらをホモジナイザーで混合・分散し、カーボンクロス（拡散層15）に白金量が0.3mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥した。次に、120℃、10MPaの条件で2分間熱プレスを行い電極として成形し、正極触媒層17および負極触媒層18を得た。

40

#### 【0079】

固体高分子電解質膜14は、デュポン社製の“ナフィオン117”（商品名）を用い、正極触媒層17および負極触媒層18でこの固体高分子電解質膜14を挟持し、120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行った。

#### 【0080】

##### （比較例1）

50

図4は、比較例1における従来の液体燃料電池の断面図である。本比較例は、負極全体を負極2a（水素吸蔵合金極）とし、且つ気体保持部および気液分離孔を備えていないこと、および電池の設置方向を変えたこと以外は、実施例1と同様の構成である。本比較例では、液体燃料4と負極2aとは常に接触しているため、燃料電池の発電停止時においても水素ガスが発生し続けることになり、液体燃料4の一部が無駄に消費されることになる。

#### 【0081】

（比較例2）

図5は、比較例2における従来の液体燃料電池の断面図である。本比較例では、燃料タンク5に発生した水素ガスを排出するための気液分離孔12aおよび気液分離膜12bを備えていること以外は、比較例1と同様の構成である。

#### 【0082】

実施例1、2、比較例1、2の各電池に液体燃料をフル充填し、正負端子間をオープンにした状態で観察した。その結果、実施例1、2の電池では、すべて観察開始から10分以内に水素ガスの発生は停止した。これに対し、比較例1の電池では水素ガスの発生が継続し、電池内の圧力が上昇してポリテトラフルオロエチレンシート（気液分離シート1a）が破損し、電池として機能しなくなかった。一方、比較例2の電池は、気液分離孔12aおよび気液分離膜12bを設けたので電池内の圧力は上昇しなかったが、液体燃料中の水素化ホウ素ナトリウムがすべて加水分解されるまで水素ガスの発生が継続した。

#### 【0083】

次に、実施例1、2および比較例2の各電池から使用済みの液体燃料を全て排出した後、新たに液体燃料をフル充填し、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電池電圧が0.5Vになるまで定電流放電を行い、放電容量を測定した。その結果を表1に示す。放電容量は、実施例1の放電容量を100%としたときの相対値で示した。

#### 【0084】

#### 【表1】

	放電容量(%)
実施例1	100
実施例2	123
比較例2	72

20

30

表1において、実施例1および実施例2に比べて比較例2の放電容量が小さいのは、比較例2では気体保持部を設けていないので、放電電流の大きさに関係なく一定量の液体燃料が負極と反応しつづけ、放電反応に使用されなかつた水素ガスが電池外に放出されたためと考えられる。これに対して、実施例1および実施例2では気体保持部を設けているので、放電反応に使用されなかつた水素ガスは電池内に蓄積されるとともに、水素ガスの蓄積部分近傍の負極からは水素ガスが発生しなくなるため、液体燃料が効率よく使用できるものと考えられる。

#### 【0085】

また、実施例1に比べて実施例2の放電容量が大きいのは、実施例2は実施例1に比べて気体保持部の体積が固体高分子型燃料電池の部分だけ大きいため、発生した水素ガスとの反応が効率よく起つたためと考えられる。

40

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0086】

本発明は、発電停止時または低率発電時における液体燃料の反応を抑制するとともに、水素ガスの吸収を増大させることにより、エネルギー密度の高い液体燃料電池を提供することができる。ラップトップコンピュータ、携帯電話などのコードレス機器の電源の小型化、高容量化を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

50

【0087】

【図1】本発明の実施形態1における液体燃料電池の断面図である。

【図2】本発明の実施形態1における液体燃料電池の燃料タンクの斜視図である。

【図3】本発明の実施形態2における液体燃料電池の断面図である。

【図4】比較例1における従来の液体燃料電池の断面図である。

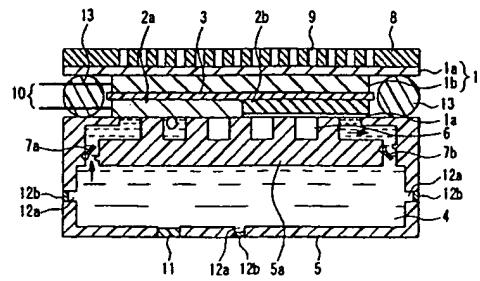
【図5】比較例2における従来の液体燃料電池の断面図である。

【符号の説明】

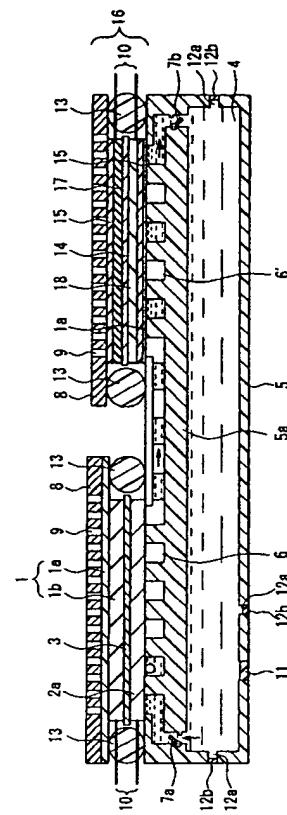
【0088】

1	正極	10
1a	気液分離シート	
1b	カーボン層	
2a	負極（水素吸蔵合金極）	
2b	負極（ガス拡散電極）	
3	セパレータ	
4	液体燃料	
5	燃料タンク	
5a	仕切り板	
6	気体保持部	
6'	気体保持部	
7a	逆止弁	20
7b	逆止弁	
8	カバー板	
9	空気孔	
10	集電体	
11	燃料供給口	
12a	気液分離孔	
12b	気液分離膜	
13	シール材	
14	固体高分子電解質膜	
15	拡散層	30
16	固体高分子型燃料電池	
17	正極触媒層	
18	負極触媒層	

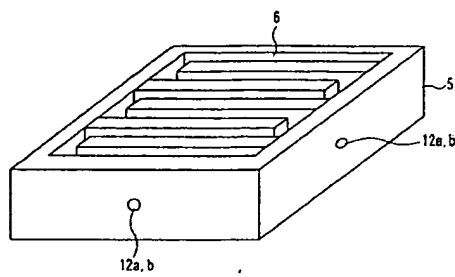
【図1】



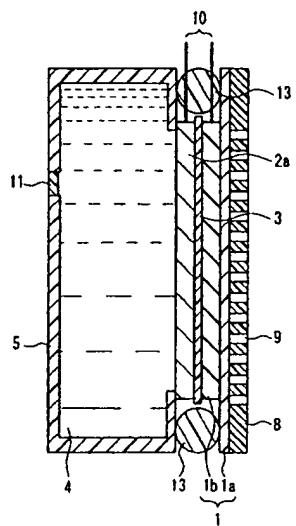
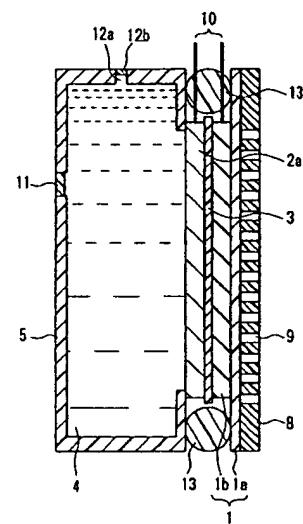
【図3】



【図2】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 飯塚 佳士

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA03 AA06 AA07 AS01 AS02 AS03 AS07 DD08 EE03 EE05

EE10 EE11 EE19

5H026 AA03 AA06 AA08 BB04 CC06 CX04 CX05 EE02 EE05 EE08

EE11 EE19

5H027 AA03 AA06 AA08 BA14

**FIELD OF THE INVENTION**

[0001]

This invention relates to the power plant using the liquid fuel cell and it which used the fluid as fuel.

5   **[BACKGROUND OF THE INVENTION]**

[0002]

In recent years, as for the rechargeable battery which is the power supply, a miniaturization and high capacity-ization are increasingly demanded with the spread of cordless apparatus, such as a laptop computer and a cellular phone. Now, an energy density is high, the rechargeable lithium-ion battery is 10 put in practical use as a rechargeable battery which can attain a small weight saving, and demand is growing as a portable power supply. However, it has not resulted by the grade which guarantees continuous use time still sufficient in this lithium secondary battery depending on the kind of cordless apparatus used.

[0003]

15   In such a situation, an air cell, a fuel cell, etc. can be considered as an example of the cell which can meet the above-mentioned request (for example, refer to the patent documents 1 and patent documents 2.).

[0004]

An air cell is a cell which uses oxygen in the air as an active material of an anode.

20   Since it is possible to spend the great portion of cell content volume on restoration of a negative electrode, in order to make an energy density increase, it is thought that it is a suitable cell.

However, there is a problem that the alkali solution used as an electrolysis solution will react to the carbon dioxide in the air, and will deteriorate in this air cell.

[0005]

25   Although some candidates are mentioned about the fuel cell about the fuel to be used, it has various problems, respectively and a final determination is not yet made. For example, to use pure water matter as fuel, time and a huge amount of funds are required for maintenance of fuel-supply equipment of a hydrogen refuelling station etc. Since hydrogen is very light combustible gas, the handling is difficult for it, and there is a problem also in respect of safety. In reforming gasoline and

30   taking out hydrogen, using gasoline as fuel, a reformer is needed, and there is also a problem that the efficiency of refining is not so high etc. In using methanol as fuel, When using refining methanol, and the same problem as gasoline arises and uses methanol as fuel as it is, without reforming, an output, efficiency, etc. become low and there is a problem that the quantity which penetrates an electrolyte membrane also has large methanol which is fuel.

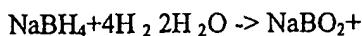
35   [0006]

Then, sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) has attracted attention as a new source of hydrogen fuel. Sodium

borohydride generates hydrogen with the following reaction formula.

[0007]

( \*\* 1)



5 In the alkaline aqueous solution, since the above-mentioned hydrolysis reaction does not occur easily, it can save boron hydride NATORIMU stably in an alkaline aqueous solution, and is expected as a new source of hydrogen fuel.

[0008]

In recent years, the alkali fuel cell which makes a charging state the cell which used the hydrogen 10 storing metal alloy for the negative electrode with soluble metal hydride fuel, such as  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{KH}$ , and  $\text{NaH}$ , is developed (for example, refer to the patent documents 3 and patent documents 4.). Fuel is supplied to a negative electrode, hydrogen occurs, and this alkali fuel cell makes a negative electrode once absorb this hydrogen, and is made to react. By carrying out absorption storage of the hydrogen at a negative electrode, hydrogen can be used for a reaction 15 according to a discharge rate. It is made to dissolve in fluids, such as solution, and the metal hydride which is fuel is used. Since especially  $\text{NaBH}_4$  is stable in an alkaline aqueous solution, it is made to dissolve in an alkaline aqueous solution, and it is used. When using an air pole for an anode, this alkali fuel cell can be continuously used, if even supply of fuel and oxygen is performed.

[Patent documents 1] U.S. Pat. No. 3419900 specification

20 [Patent documents 2] JP,60-54177,A

[Patent documents 3] JP,2002-289252,A (patent No. 3342699) gazette

[Patent documents 4] U.S. Pat. No. 5599640 specification

## DESCRIPTION OF THE INVENTION

25

### PROBLEM(S) TO BE SOLVED BY THE INVENTION

[0009]

If metal hydride solution is supplied to the above-mentioned alkali fuel cell as fuel, when the hydrogen 30 storing metal alloy which are fuel and a negative electrode touches, even if the hydrolysis reaction of metal hydride occurs and the fuel cell has not generated electricity, the decomposition reaction of the metal hydride in fuel will continue. In this case, the hydrogen generated at the reaction of a negative electrode and metal hydride will not be used for power generation, and will consume fuel vainly. For this reason, some prepared fuel could be taken out as electric power, but it had become the cause of reducing the energy density of a fuel cell greatly.

35 [0010]

Here, useless consumption of fuel can be controlled by using the accessory vessel which controls

supply to the negative electrode of fuel. However, the volume of the whole fuel cell will become large by using an accessory vessel in this case. In addition, the structure of a fuel cell becomes complicated and it becomes difficult to use a fuel cell as a small portable power supply.

[0011]

5 On the other hand, by giving elasticity to an anode, an electrolyte layer, and a negative electrode, and collecting the hydrogen gas fuel reacting to a negative electrode and emitted between fuel and a negative electrode, only when having generated electricity, the fuel cell with which it was made for a negative electrode and fuel to contact is also considered. For example, if elasticity is given to the integrated object of an anode, an electrolyte layer, and a negative electrode and hydrogen gas is  
10 emitted, when this integrated object curves to an opposite hand with fuel, how to intercept contact with a negative electrode and fuel can be considered.

[0012]

However, when using a hydrogen storing metal alloy for a negative electrode in a described method, it is difficult to give the elasticity which can realize the above-mentioned function to a negative  
15 electrode. In a described method, since a high pressure is applied to hydrogen gas between a negative electrode and fuel, there is a possibility that hydrogen gas may flow into the anode side. In order to prevent this, it is necessary to arrange the ion-conductive electrolyte of the shape of a film which does not penetrate gas to an electrolyte layer, and becomes a high cost. In order that the above-mentioned anode, an electrolyte, and a negative-electrode integrated object may repeat modification, a negative  
20 electrode to a catalyst bed or a hydrogen storing metal alloy is easily omitted from an anode, respectively, and there is a problem also in the endurance of an electrode.

[0013]

This invention provides a liquid fuel cell with a high energy density by increasing absorption of hydrogen gas while inhibiting the reaction of the liquid fuel at the time of a power generation stop or  
25 low rate power generation.

[Means for Solving the Problem]

[0014]

An anode in which a liquid fuel cell of this invention returns oxygen, and a negative electrode containing a hydrogen absorption material, including an electrolyte layer arranged between said anode  
30 and said negative electrode, and liquid fuel, when said liquid fuel oxidizes with said negative electrode, are a liquid fuel cell which a gas generates, and a gas generated from said liquid fuel is used, It has an adjustment device which adjusts a reaction for which said liquid fuel oxidizes with said negative electrode according to power generation quantity of electricity.

[0015]

35 A power plant of this invention is characterized by two or more power generation elements' being the power plants electrically connected by a gap or one side to be chosen from series and parallel, and at

least one of said the power generation elements being the above-mentioned liquid fuel cell.

[Effect of the Invention]

[0016]

This invention can provide a liquid fuel cell with a high energy density by increasing absorption of 5 hydrogen gas while inhibiting the reaction of the liquid fuel at the time of a power generation stop or low rate power generation.

**BEST MODE OF CARRYING OUT THE INVENTION**

10 [0017]

Hereafter, an embodiment of the invention is described.

[0018]

The anode in which one embodiment of the liquid fuel cell of this invention returns oxygen, and the negative electrode containing a hydrogen absorption material, The gas attaching part which can collect 15 and hold the gas generated from liquid fuel is provided in the contact portion of a negative electrode and liquid fuel including the electrolyte layer arranged between an anode and a negative electrode, and the liquid fuel stores dept. which stored the liquid fuel containing metal hydride. A gas attaching part is in the state holding the gas generated from liquid fuel, and it is arranged so that liquid fuel and a negative electrode may not contact.

20 [0019]

Generating of the hydrogen which a negative electrode and liquid fuel react at the time of a power generation stop or low rate power generation, and is not used for power generation by providing the gas attaching part which can collect and hold the gas generated from liquid fuel to the contact portion of a negative electrode and liquid fuel will accumulate the hydrogen in a gas attaching part. If 25 hydrogen is accumulated in this gas attaching part, contact with a negative electrode and liquid fuel will be intercepted by this accumulated hydrogen, and the reaction of a negative electrode and liquid fuel will stop. Useless consumption of liquid fuel can be controlled by this, and the energy density of a liquid fuel cell can be improved. When hydrogen in a gas attaching part is consumed at the time of usual power generation of a fuel cell, liquid fuel flows into this gas attaching part and a negative 30 electrode and liquid fuel contact again, a negative electrode and liquid fuel react, hydrogen occurs, and power generation can be continued.

[0020]

Since the hydrogen accumulated into the gas attaching part is consumed in large quantities when there is much power generation quantity of electricity of a liquid fuel cell, the liquid fuel which flows into a 35 gas attaching part also increases in number. Therefore, the area which a negative electrode and liquid fuel touch also increases, and hydrogen is also generated in large quantities. On the other hand, when

there is little power generation quantity of electricity, since there is little consumption of hydrogen of a gas attaching part, its liquid fuel which flows into a gas attaching part also decreases. Therefore, the area which a negative electrode and liquid fuel touch also decreases, and generating of hydrogen also decreases. That is, the reaction of a negative electrode and liquid fuel can be adjusted according to

5 power generation quantity of electricity.

[0021]

If it is the structure where the generated gas can be held on the surface by the side of the liquid fuel of a negative electrode while having an opening into which liquid fuel flows as a structure of a gas attaching part, the kind in particular will not be limited. For example, the function of a gas attaching

10 part can be demonstrated by the structure which forms an accumulating part by a diaphragm between a liquid fuel stores dept. and a negative electrode so that the hydrogen gas emitted on the surface by the side of the liquid fuel of a negative electrode can be collected.

[0022]

Since the gas generated irrespective of the installation direction of a fuel cell by making a gas

15 attaching part into pipe shape, and considering the installation direction of the tubular part as the above for two way types can be held now to a gas attaching part, generation efficiency improves.

[0023]

It is preferred that the check valve which operates with the pressure of the gas to generate is installed in the both ends of the gas attaching part of pipe shape so that the liquid fuel and gas in a tubular part

20 may flow into one way. Thereby, liquid fuel circulates and the capacity factor of fuel improves.

[0024]

As construction material of a gas attaching part, although it can constitute from anticorrosion metals, such as synthetic resins, such as polytetrafluoroethylene, rigid polyvinyl chloride, polypropylene, and polyethylene, stainless steel, and nickel plate steel, for example, It is chemically stable in liquid fuel,

25 and if it is the material which does not penetrate a gas, the kind in particular will not be limited.

[0025]

It is preferred that a water-repellent finish is given to the surface by the side of the gas attaching part of a negative electrode (liquid fuel side). When generating electricity using the hydrogen gas accumulated in the gas attaching part, it is because absorption of hydrogen to the hydrogen absorption

30 material which is a negative electrode will take place promptly if it has given a water-repellent finish in the negative electrode surface.

[0026]

As for this water-repellent finish, it is preferred to be made by applying a fluoro-resin on the surface of a negative electrode. It is because the fluoro-resin is excellent in water repellence. As this fluoro-resin,

35 for example Polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer,

polyvinylidene fluoride, polychlorotrifluoroethylene resin, etc. can be used.

[0027]

It is preferred that the catalyst provided with at least one function chosen as the surface by the side of the gas attaching part of a negative electrode (liquid fuel side) from the function which oxidizes the function and hydrogen which make hydrogen dissociate in the shape of an atom further is given. If the catalyst provided with the function to make hydrogen dissociate in the shape of an atom is given, absorption of hydrogen to a hydrogen absorption material can be promoted. If the catalyst provided with the function which oxidizes hydrogen is given, oxidation of hydrogen can be promoted and discharge with a negative electrode can be assisted. This catalyst may be made to contain in a negative electrode.

[0028]

The above-mentioned catalyst should just be provided with the function which oxidizes the function or hydrogen which makes hydrogen dissociate in the shape of an atom with the service temperature of a fuel cell, for example, metal, such as Pt, Pd, Rh, and nickel, can be used for it. Since especially Pt is excellent in the above-mentioned catalyst function also in this, it can use conveniently.

[0029]

As for this catalyst, being supported by porous carbon is preferred. By supporting a catalyst to porous carbon, it is because the surface area of the whole catalyst can be increased, the reaction surface product of hydrogen and a catalyst increases and dissociation of hydrogen or oxidation reaction can be promoted.

[0030]

The carrier which supports a catalyst has preferred carbon. When a catalyst oxidizes hydrogen, it is accompanied by an electronic transition, but it is because a reaction will advance smoothly if the carbon which has conductivity is used in that case.

[0031]

In order to oxidize the hydrogen generated to the gas attaching part, it is also effective to consider it as the gas diffusion electrode which has a function which oxidizes hydrogen in some negative electrodes. By making the hydrogen which was made to perform the decomposition reaction of metal hydride on the surface of the negative electrode containing a hydrogen absorption material, and was generated to the gas attaching part in the gas diffusion electrode oxidize, It is because the hydrogen efficiently generated to the gas attaching part can be consumed rather than forming the layer which has a function which oxidizes hydrogen on the surface of a negative electrode.

[0032]

The gas diffusion electrode includes the catalyst provided with the function which oxidizes the function or hydrogen which makes hydrogen dissociate in the shape of an atom. As the catalyst, metal, such as Pt, Pd, Rh, and nickel, can be used, for example. Since especially Pt is excellent in the above-

mentioned catalyst function also in this, it can use conveniently.

[0033]

As for this catalyst, being supported by porous carbon is preferred. By supporting a catalyst to porous carbon, it is because the surface area of the whole catalyst can be increased, the reaction surface

5 product of hydrogen and a catalyst increases and dissociation of hydrogen gas or oxidation reaction can be promoted.

[0034]

The carrier which supports a catalyst has preferred carbon. When a catalyst oxidizes hydrogen, it is accompanied by an electronic transition, but it is because a reaction will advance smoothly if the 10 carbon which has conductivity is used in that case.

[0035]

As for a gas diffusion electrode, it is preferred that a fluoro-resin is included. It is because the fluoro-resin is excellent in water repellence, so it can promote dissociation of hydrogen gas, or oxidation reaction. As this fluoro-resin, for example Polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene

15 perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer, polyvinylidene fluoride, polychlorotrifluoroethylene resin, etc. can be used.

[0036]

In order to separate the gas and liquid fuel by which the negative electrode reacted to liquid fuel and it 20 was generated, it is also effective to arrange a gas liquid separation film at one which is connected with a gas attaching part or a gas attaching part of places. If a gas liquid separation film is especially arranged to the liquid fuel side of a gas diffusion electrode, in order only for the gas which the gas and liquid fuel by which it was generated dissociated and was emitted in the gas diffusion electrode to touch, the surface of a gas diffusion electrode does not get wet and high hydro acid-ized capability can 25 be maintained.

[0037]

A gas liquid separation film is a film which can separate a gas and a fluid, and to liquid fuel, if chemically stable, it is good, but microporous polytetrafluoroethylene membrane is used suitably.

[0038]

30 As a hydrogen absorption material, a hydrogen storing metal alloy or a carbon nanotube is preferred. It is because these are excellent in the occlusion capacity of hydrogen.

[0039]

It is preferred that the solution which dissolved at least one chosen from the group which consists of KOH, NaOH, and LiOH as an electrolyte layer is included. It is because high ion conductivity can be

35 given.

[0040]

As liquid fuel, the alkaline aqueous solution which dissolved metal hydride is preferred. It is because metal hydride can be stably saved in an alkaline aqueous solution. By touching the hydrogen absorption material which is a negative electrode as this metal hydride, what is necessary is just a compound in which a hydrolysis reaction occurs, and it is preferred that it is at least one chosen from the group which consists of  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{KH}$ , and  $\text{NaH}$  especially. It is because these can dissolve in water easily and there are many amounts of hydrogen supplies per unit mass.

5 [0041]

It is below the electromotive force 1.23V, and electromotive force is insufficient in one liquid fuel cell for driving many electronic equipment. By connecting two or more liquid fuel cells in series, and 10 constituting a power plant, the electromotive force which can drive various electronic equipment is acquired.

10 [0042]

Since the power plant of high electromotive force is constituted, the liquid fuel cell of this invention, other power generation elements, for example, a fuel cell, a rechargeable battery, and a capacitor are 15 also connectable in series. A power plant with a high energy density excellent in the high rate discharging characteristic can be constituted by connecting to a liquid fuel cell and parallel the capacitor or rechargeable battery which excelled the liquid fuel cell in the short-time high rate discharging characteristic.

15 [0043]

20 As a power generation element connected with a liquid fuel cell in series or in parallel, the fuel cell generated from hydrogen and oxygen is preferred. Since oxygen is contained in air, the special stores dept. for oxygen is unnecessary, only the electrode which returns oxygen should have it, and it serves as a cell with a high energy density. Hydrogen is a liquid fuel cell of this invention, and since it can use the hydrogen generated by the reaction of metal hydride and a hydrogen storing metal alloy, it 25 does not need a new stores dept. for hydrogen other than the stores dept. for metal hydrides for liquid fuel cells.

25 [0044]

It is preferred to provide the lead pipe for leading hydrogen to the hydrogen pole part (negative-electrode part) of the fuel cell which uses hydrogen as fuel from the gas attaching part of a liquid fuel 30 cell, when connecting with the liquid fuel cell of this invention the fuel cell which uses hydrogen as fuel in series or in parallel in the same power plant. It is because it becomes unnecessary to newly provide the hydrogen storage part for the fuel cell which uses hydrogen as fuel and a power plant can be miniaturized because this uses the hydrogen generated from the liquid fuel cell.

30 [0045]

35 By providing the gas attaching part which can collect and hold the gas generated from liquid fuel to the contact portion of the negative electrode of a liquid fuel cell, and liquid fuel, Generating of the

hydrogen which a negative electrode and liquid fuel react and is not used for power generation at the time of the power generation stop of a liquid fuel cell or low rate power generation will accumulate the hydrogen in a gas attaching part. This accumulated hydrogen is led to the hydrogen pole part of the fuel cell which uses other hydrogen as fuel with a lead pipe. If hydrogen is accumulated in this gas attaching part and a hydrogen pole part, contact with a negative electrode and liquid fuel will be intercepted by this accumulated hydrogen, and the reaction of a negative electrode and liquid fuel will stop. Useless consumption of liquid fuel can be controlled by this, and the energy density of a liquid fuel cell can be improved. When hydrogen of a hydrogen pole part and a gas attaching part is consumed at the time of usual power generation of a liquid fuel cell, liquid fuel newly flows into this gas attaching part from a liquid fuel stores dept. and a negative electrode and liquid fuel contact again, a negative electrode and liquid fuel react, hydrogen occurs, and power generation can be continued.

[0046]

It is also effective to provide a gas liquid separation film in the lead pipe for leading hydrogen to the hydrogen pole part of the fuel cell which uses hydrogen as fuel, and to separate liquid fuel and hydrogen. By supplying only hydrogen to a hydrogen pole part, it is because it can generate electricity stably.

[0047]

Next, an embodiment of the invention is described based on a drawing.

[0048]

## 20 (Embodiment 1)

Drawing 1 is a sectional view of the liquid fuel cell in Embodiment 1 of this invention. The anode 1 laminates the carbon layer 1b which becomes porous carbon powder from the end of carbon powder the catalyst was supported, for example, and the vapor-liquid-separation sheet 1a which consists of polytetrafluoroethylenes, and is constituted. The anode 1 has the function to return oxygen and can raise the performance by supporting a catalyst to porous carbon powder. Silver, platinum, a ruthenium, 25 iridium oxide, a rare earth oxide, manganese oxide or silver, platinum, the alloy containing at least one ruthenium, etc. are used for the catalyst. In the carbon layer 1b of the anode 1, in order to give water repellence, polytetrafluoroethylene resin particles contain.

[0049]

30 The negative electrode 2a (hydrogen storing metal alloy pole) adheres to a conductive base, a hydrogen absorption material is formed, and it has a function which oxidizes fuel. As a hydrogen absorption material, carbon materials, such as a hydrogen storing metal alloy or a carbon nanotube, can be used, and especially the hydrogen storing metal alloy is suitable. Although the kind is not limited especially as the hydrogen storing metal alloy, For example, AB<sub>5</sub> type hydrogen storing metal alloy represented with LaNi<sub>5</sub>, The A<sub>2</sub>B type hydrogen storing metal alloy of the magnesium system 35 represented with AB<sub>2</sub> type hydrogen storing metal alloy represented with ZnMn<sub>2</sub> or its substitution

product,  $Mg_2$ nickel, or its substitution product, a solid solution type vanadium system hydrogen storing metal alloy, etc. can be used.  $AB_5$  type hydrogen storing metal alloy of a  $MmNi_5$  system which replaced some nickel by Co etc. also in them using the misch metal (Mm) which is a mixture of a rare earth element is used especially suitably. It is because it excels in endurance and the capability of the 5 occlusion and discharge of hydrogen.

[0050]

It consists of material which has corrosion resistance to an electrolyte as a conductive base of the negative electrode 2a, and what is necessary is just a base in which electric contact is acquired from a hydrogen absorption material, and the product made from nickel or the iron punching metals which 10 carried out the nickel plate, a foam metal object, etc. are used.

[0051]

As a binder for sticking the hydrogen absorption material of the negative electrode 2a to a conductive base, it is chemically stable in an electrolyte, what is necessary is just the material which has adhesiveness, and polytetrafluoroethylene, latex, etc. can be used. Polytetrafluoroethylene is especially 15 used suitably from giving water repellence to the negative electrode 2a.

[0052]

Negative-electrode 2b is the gas diffusion electrode provided with the function which oxidizes hydrogen electrochemically, and is arranged on the same flat surface as the negative electrode 2a. As this gas diffusion electrode, the thing of the same composition as the carbon layer 1b of the anode 1 20 can be used, and platinum particles etc. can be used as that catalyst, for example. The vapor-liquid-separation sheet 1a is installed in the field by the side of the liquid fuel of negative-electrode 2b. The negative electrode 2a and 2b are electrically connected in parallel.

[0053]

As an electrolyte of this embodiment, if liquefied, various things can be used, but especially an 25 alkaline aqueous solution is used suitably. As this alkaline aqueous solution, what dissolved hydroxide of alkaline metals, such as KOH, NaOH, and LiOH, in 10 - 40 mass % grade water is preferred, and the mixed electrolyte containing hydroxide of two or more alkaline metals can also be used, for example.

[0054]

30 Since the above-mentioned electrolyte is held and an electrolyte layer is constituted, the separator 3 is arranged between the anode 1, the negative electrode 2a, and 2b. The nonwoven fabric which the kind in particular will not be limited if the construction material of the separator 3 is stable to an electrolyte, for example, consists of polypropylene, polyethylene, etc. is used. When using water for an electrolytic solvent, it is preferred to carry out hydrophilization treatment of the surface of the 35 separator 3.

[0055]

Although metal hydride is used as a hydrogen supply source of the liquid fuel 4, As the metal hydride,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{KAlH}_4$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{NaH}$ , etc. are used, and especially  $\text{NaBH}_4$  is used suitably, for example. It is because  $\text{NaBH}_4$  is more stable than other metal hydrides in water or an alkaline aqueous solution and a reaction with a hydrogen storing metal alloy is also moderate. The

5 metal hydride which is a hydrogen supply source can be used where a liquid electrolyte is dissolved or mixed.

[0056]

The anode 1, the separator 3 which constitutes an electrolyte layer, the negative electrode 2a, and 2b are sheet shaped shape, are laminated in order of the anode 1, the separator 3, the negative electrode 10 2a, and 2b, and constitute the electrode and the electrolyte integrated object, respectively.

[0057]

The fuel tank 5 in which the liquid fuel 4 is stored is adjoined and established in the negative electrode 2a, and the separator 3 and opposite hand of 2b. The fuel tank 5 comprises synthetic resins, such as polytetrafluoroethylene, rigid polyvinyl chloride, polypropylene, and polyethylene, and anticorrosion 15 metals, such as stainless steel, for example. However, to connect two or more cells in series and constitute a fuel cell module from a case where the fuel tank 5 is constituted from metal, it is necessary to cover the surface of the fuel tank 5 with an insulator so that each cells may not short-circuit electrically.

[0058]

20 The gas attaching part 6 which can collect and hold the gas generated from the liquid fuel 4 is formed in the contact portion of the negative electrode 2a, and 2b and the liquid fuel 4. The gas attaching part 6 of this embodiment is formed by the fuel tank 5 which is a liquid fuel stores dept., the negative electrode 2a, and the diaphragm 5a formed between 2bs. in the field by the side of the negative electrode of this diaphragm 5a, it is shown in drawing 2 -- the zigzag shape gutter [ like ] is formed.

25 The gas attaching part 6 forms the tubular part with this gutter, and the negative electrode 2a and 2b.

[0059]

The check valves 7a and 7b are installed in the both ends of the gas attaching part 6 so that the gas generated from the liquid fuel 4 and the liquid fuel 4 in the gas attaching part 6 may flow into one way. If the liquid fuel 4 and the negative electrode 2a in the gas attaching part 6 react and hydrogen 30 gas is emitted, the internal pressure in the gas attaching part 6 will rise, and the check valve 7a will be closed down. If hydrogen gas is emitted, the liquid fuel 4 in the gas attaching part 6 will be extruded to the check valve 7b side, and it will be filled with hydrogen gas by the inside of the gas attaching part 6. If power generation is begun, hydrogen gas in the gas attaching part 6 will oxidize with negative-electrode 2b (gas diffusion electrode). At this time, in the gas attaching part 6, since it will be in a 35 reduced pressure state, the check valve 7b is closed, and the liquid fuel 4 flows in the gas attaching part 6 from the check valve 7a. It circulates through the liquid fuel 4 in the gas attaching part 6 to one

way according to the above-mentioned structure.

[0060]

In order to perform efficiently the structure of circulation of the above-mentioned liquid fuel 4, the negative electrode 2a and 2b must be installed in this order to the flow direction of the liquid fuel 4 in 5 the gas attaching part 6. By doing so, hydrogen gas in the gas attaching part 6 is consumed with negative-electrode 2b, and only the liquid fuel 4 can return from the check valve 7b to the fuel tank 5.

[0061]

As for the tube diameter of a tubular part, it is preferred to make it thin, 1-3 mm of a tube diameter is preferred, and its 1-2 mm is specifically more preferred so that the liquid fuel 4 and hydrogen gas in 10 the above-mentioned gas attaching part 6 may be intermingled within a tubular part. If a tube diameter is enlarged, the liquid fuel 4 and hydrogen gas will interchange within a pipe, and the liquid fuel 4 will flow into the fuel cell installation surface side. On the other hand, if a tube diameter is made thin, it can be intermingled with surface tension, without the liquid fuel 4 and hydrogen gas interchanging 15 with gravity. For this reason, the liquid fuel 4 and hydrogen gas come to flow into one way regardless of the direction of gravity by the above-mentioned circulation. Therefore, an installation direction is not limited but the fuel cell of this embodiment can be made position-free.

[0062]

The cover plate 8 is formed in the separator 3 and opposite hand of the anode 1, and the vent 9 is formed in the portion which touches the anode 1 of the cover plate 8. Thereby, oxygen in the 20 atmosphere can touch the anode 1 through the vent 9.

[0063]

The charge collector 10 is connected to the anode 1 and the negative electrode 2a, and the charge collector 10 comprises the precious metals, such as platinum and gold, an anticorrosion metal which carried out nickel or a nickel plate, or carbon, for example.

25 [0064]

The fuel supply port 11 for supplying the liquid fuel 4 is established in the fuel tank 5. The liquid fuel 4 is supplied from the fuel supply port 11, and the fuel tank 5 is supplemented with it. When a fuel cell generates electricity, the fuel supply port 11 is sealed and the liquid fuel 4 is kept from leaking from a fuel cell.

30 [0065]

The vapor-liquid-separation hole 12a and the gas liquid separation film 12b are installed in fields other than the electrode surface the fuel tank 5 side. The gas liquid separation film 12b has a function which discharges only gas out of a tank, in order to prevent the internal pressure in the fuel tank 5 rising, and a tank exploding, when the hydrogen which was not consumed with the above-mentioned negative-electrode 2b (gas diffusion electrode) is discharged by the fuel tank 5.

35 [0066]

The sealant 13 made of rubber is arranged between the vapor-liquid-separation sheet 1a of the cover plate 8, and the fuel tank 5.

[0067]

**(Embodiment 2)**

5 Drawing 3 is a sectional view of the liquid fuel cell in Embodiment 2 of this invention. This embodiment is the structure which used the negative electrode of the liquid fuel cell of Embodiment 1 only as the negative electrode 2a (hydrogen storing metal alloy pole), newly formed the polymer electrolyte fuel cell 16, and led the gas attaching part 6 even to the polymer electrolyte fuel cell 16.

[0068]

10 The anode of the polymer electrolyte fuel cell 16 consists of the diffusion zone 15 and the positive electrode catalyst layer 17, and a negative electrode consists of the diffusion zone 15 and the negative-electrode catalyst bed 18. The solid polyelectrolyte membrane 14 is arranged between the positive electrode catalyst layer 17 and negative-electrode catalyst bed 18. The vapor-liquid-separation sheet 1a is arranged at the liquid fuel side of the negative-electrode catalyst bed 18. The polymer electrolyte 15 fuel cell 16 is generated by the hydrogen generated at the reaction of the negative electrode 2a and the liquid fuel 4, and oxygen in the air. High voltage is obtained when this embodiment electrically connects 2 sets of anodes, and a negative electrode in series.

**EXAMPLE**

20 [0069]

Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. However, this invention is not limited to the following examples.

[0070]

**(Example 1)**

25 The liquid fuel cell of the same structure as Embodiment 1 was produced as follows.

[0071]

The anode 1 was produced like next. After adding to the distilled water of 30-cm<sup>3</sup> and mixing and stirring carbon "BP-2000" (trade name) 0.25g which supported the platinum particles made from Cabot (CABOT) for 10 minutes, The aquosity dispersion liquid 0.18g of the polytetrafluoroethylene of 30 concentration 60 mass % were added, and it mixed and stirred for 20 more minutes. Then, n-butanol 8cm<sup>3</sup> was added, and it mixed and stirred for 20 minutes, and warmed at 200 more \*\*, and after mixing and stirring for 20 minutes, floc was made to sediment, the supernatant fluid was removed and anode catalyst paste was obtained. Apply the obtained paste to the nickel meshed plate electrode support of 40 meshes, dry, and it is considered as the carbon layer 1b, This was stuck to the "Gore-Tex" (trade name, 100-micrometer [ in thickness ], 50% of void content) film (vapor-liquid-separation sheet 1a) which is the Japan Gore-Tex polytetrafluoroethylene sheet by pressure by the pressure of

9MPa, and it was considered as the anode 1.

[0072]

The negative electrode 2a (hydrogen storing metal alloy pole) was produced as follows. Empirical formula:  $MmNi_{3.48}Co_{0.74}Mn_{0.4}aluminum_{0.3}$  (Mm) To the hydrogen storing metal alloy 100g which consists of a misch metal which consists of La33 mass %, Ce47 mass %, Pr5 mass %, and Nd15 mass %. The aquosity dispersion liquid 1.3g of the Polly N-vinylacetamide solution 6g of 5 mass %, 0.1g of carboxymethyl cellulose, and latex of 50 mass % were added, it mixed, and the negative electrode mixture content paste was obtained. After having been applied and filled up with the obtained paste at the base which consists of nickel foam, drying and forming a negative electrode mixture layer, 10 pressing was carried out and it was considered as the negative electrode 2a.

[0073]

Negative-electrode 2b (gas diffusion electrode) was produced by the same method as an anode. However, the activated carbon (the rate of platinum particles and the platinum particles to the total mass of activated carbon is 5 mass %) which made platinum particles support instead of carbon was 15 used. Coverage of platinum was taken as  $4 \text{ mg/cm}^2$ .

[0074]

As for liquid fuel, the electrolyte used the alkaline aqueous solution of  $NaBH_4$  of 1.6 mass % using the nonwoven fabric of the product [ separator / 3 ] made from 120-micrometer-thick sulfonation polypropylene using the KOH solution of 30 mass %. The KOH solution of 29.5 mass % was used as 20 an alkaline aqueous solution.

[0075]

the gas attaching part 6 --  $2 \times 2 \text{ mm}$  of sections -- it was presupposed that it is tubular.

[0076]

(Example 2)

25 The liquid fuel cell of the same structure as Embodiment 2 was produced as follows.

[0077]

Instead of having arranged negative-electrode 2b (gas diffusion electrode) in the liquid fuel cell produced in Example 1, as shown in drawing 3, this example combined one piece and the one polymer electrolyte fuel cell 16, and produced the cell which used the whole negative electrode as the negative 30 electrode 2a (hydrogen storing metal alloy pole). The gas attaching part 6 of the liquid fuel cell connected with gas attaching part 6' of the polymer electrolyte fuel cell 16, as shown in drawing 3. It electrically connected in series and each liquid fuel cell and polymer electrolyte fuel cell 16 constituted the power plant.

[0078]

35 The polymer electrolyte fuel cell used by this example was produced as follows. "Ketchen black EC" (trade name) by lion Akzo 50 First, mass parts, The platinum support carbon which supported 50 mass

parts of platinum particles with a mean particle diameter of 3 nm Ten mass parts, the proton conductivity substance made from erection ROKEMU (Electrochem) "Nafion" (a trade name.) 10 Mass parts and five mass parts of water were prepared [ the solids concentration 5 mass % solution ] for the polytetrafluoroethylene emulsion solution by Daikin, LTD. "D1" (trade name and emulsion

5 concentration 60 mass %) as 75 mass parts and a fluoro-resin binder. The homogenizer mixed and distributed these, and it applied and dried so that the amount of platinum might become  $0.3 \text{ mg/cm}^2$  to carbon crossing (diffusion zone 15). Next, heat pressing was performed for 2 minutes on condition of 120 \*\* and 10MPa, it fabricated as an electrode, and the positive electrode catalyst layer 17 and the negative-electrode catalyst bed 18 were obtained.

10 [0079]

Using Du Pont "Nafion 117" (trade name), the solid polyelectrolyte membrane 14 pinched this solid polyelectrolyte membrane 14 by the positive electrode catalyst layer 17 and the negative-electrode catalyst bed 18, and performed heat pressing for 3 minutes on condition of 120 \*\* and 10MPa.

[0080]

15 (Comparative example 1)

Drawing 4 is a sectional view of the conventional liquid fuel cell in the comparative example 1. This comparative example is the same composition as Example 1 except using the whole negative electrode as the negative electrode 2a (hydrogen storing metal alloy pole), and not having the gas attaching part and the vapor-liquid-separation hole, and having changed the installation direction of the cell. In this

20 comparative example, since the liquid fuel 4 and the negative electrode 2a always touch, hydrogen gas will continue being emitted at the time of the power generation stop of a fuel cell, and some liquid fuel 4 will be consumed vainly.

[0081]

(Comparative example 2)

25 Drawing 5 is a sectional view of the conventional liquid fuel cell in the comparative example 2. It is the same composition as the comparative example 1 except having the vapor-liquid-separation hole 12a and the gas liquid separation film 12b for discharging the hydrogen gas emitted into the fuel tank 5 in this comparative example.

[0082]

30 Full restoration of the liquid fuel was carried out at each cell of Examples 1 and 2 and the comparative examples 1 and 2, and where between positive/negative terminals is made open, it observed. As a result, in the cell of Examples 1 and 2, generating of hydrogen gas stopped within 10 minutes after an observation start altogether. Generating of hydrogen gas continued, the pressure in a cell rose, the polytetrafluoroethylene sheet (vapor-liquid-separation sheet 1a) was damaged, and it stopped on the 35 other hand, functioning as a cell by the cell of the comparative example 1. On the other hand, since the cell of the comparative example 2 formed the vapor-liquid-separation hole 12a and the gas liquid

separation film 12b, the pressure in a cell did not rise, but generating of hydrogen gas continued until all sodium borohydride in liquid fuel was hydrolyzed.

[0083]

Next, after discharging all used liquid fuel from each cell of Examples 1 and 2 and the comparative example 2, full restoration of the liquid fuel was newly carried out, constant current discharge was performed until cell voltage was set to 0.5V with the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and service capacity was measured. The result is shown in Table 1. The relative value when service capacity of Example 1 was made into 100% showed service capacity.

[0084]

10 TABLE 1

15 In Table 1, the thing with small service capacity of the comparative example 2 compared with Example 1 and Example 2, Since the gas attaching part is not provided in the comparative example 2, a constant rate of liquid fuel which is not related to the size of discharge current reacts to a negative electrode continuously, and since the hydrogen gas which was not used for the discharge reaction was emitted out of the cell, it thinks. On the other hand, since the gas attaching part is provided in Example 1 and Example 2, it is thought that liquid fuel has used efficiently the hydrogen gas which was not 20 used for the discharge reaction from the negative electrode near the accumulation portion of hydrogen gas since hydrogen gas stopped emitting while it was accumulated into the cell.

[0085]

25 As for the thing with large service capacity of Example 2 compared with Example 1, since only the portion of a polymer electrolyte fuel cell of the volume of a gas attaching part is large compared with Example 1, Example 2 is considered because the reaction with the emitted hydrogen gas occurred efficiently.

#### INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0086]

30 In this invention, while inhibiting the reaction of the liquid fuel at the time of a power generation stop or low rate power generation, a liquid fuel cell with a high energy density can be provided by increasing absorption of hydrogen gas.

Therefore, miniaturization of the power supply of cordless apparatus, such as a laptop computer and a cellular phone, and high capacity-ization can be attained.

[0087]

[Drawing 1] It is a sectional view of the liquid fuel cell in Embodiment 1 of this invention.

[Drawing 2] It is a perspective view of the fuel tank of the liquid fuel cell in Embodiment 1 of this invention.

5 [Drawing 3] It is a sectional view of the liquid fuel cell in Embodiment 2 of this invention.

[Drawing 4] It is a sectional view of the conventional liquid fuel cell in the comparative example 1.

[Drawing 5] It is a sectional view of the conventional liquid fuel cell in the comparative example 2.

#### DESCRIPTION OF NOTATIONS

10 [0088]

1 Anode

1a Vapor-liquid-separation sheet

1b Carbon layer

2a Negative electrode (hydrogen storing metal alloy pole)

15 2b Negative electrode (gas diffusion electrode)

3 Separator

4 Liquid fuel

5 Fuel tank

5a Diaphragm

20 6 Gas attaching part

6' gas attaching part

7a Check valve

7b Check valve

8 Cover plate

25 9 Vent

10 Charge collector

11 Fuel supply port

12a Vapor-liquid-separation hole

12b Gas liquid separation film

30 13 Sealant

14 Solid polyelectrolyte membrane

15 Diffusion zone

16 Polymer electrolyte fuel cell

17 Positive electrode catalyst layer

35 18 Negative-electrode catalyst bed

The present invention relates to

## CLAIMS

1. When said liquid fuel oxidizes with said negative electrode including an electrolyte layer arranged between an anode which returns oxygen, a negative electrode containing a hydrogen absorption material, and said anode and said negative electrode, and liquid fuel, it is a liquid fuel cell which a gas generates, a liquid fuel cell having an adjustment device which adjusts a reaction for which said liquid fuel oxidizes with said negative electrode according to power generation quantity of electricity using a gas generated from said liquid fuel.
2. The liquid fuel cell according to claim 1 provided with a gas attaching part which can hold a gas which said adjustment device generated from said liquid fuel so that a negative electrode may be touched.
3. The liquid fuel cell according to claim 2 arranged so that said liquid fuel and said negative electrode may not contact after said gas attaching part has held a gas generated from said liquid fuel.
- 15 4. The liquid fuel cell according to claim 2 or 3 with which said gas attaching part is provided with a tubular part, and said tubular part is installed towards two or more directions.
5. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 4 which operates with a pressure which increases with a gas which said adjustment device generated from said liquid fuel.
- 20 6. The liquid fuel cell according to claim 4 or 5 further provided with a check valve for said tubular part to pass a gas generated from said liquid fuel and said liquid fuel only to one way.
7. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 6 whose gas generated from said liquid fuel is hydrogen.
- 25 8. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 7 with which a water-repellent finish is further given to the surface by the side of liquid fuel of said negative electrode.

9. The liquid fuel cell according to claim 8 currently made when said water-repellent finish applies a fluoro-resin to the surface of said negative electrode.

10. Said fluoro-resin Polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, The liquid fuel cell according to claim 9 which is at least one chosen from a group which consists of a tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer, polyvinylidene fluoride, and polychlorotrifluoroethylene resin.

11. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 10 with which a catalyst provided with at least one function chosen as the surface by the side of liquid fuel of said negative electrode from a function which oxidizes a function and hydrogen which make hydrogen dissociate in the shape of an atom is given further.

12. The liquid fuel cell according to claim 11 with which said catalyst contains at least one element chosen from a group which consists of Pt, Pd, Rh, and nickel.

13. The liquid fuel cell according to claim 11 or 12 with which said catalyst is supported by porous carbon.

14. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 13 which consists of a gas diffusion electrode in which said some of negative electrodes were provided with a function which oxidizes hydrogen.

15. The liquid fuel cell according to claim 14 with which said gas diffusion electrode contains at least one element chosen from a group which consists of Pt, Pd, Rh, and nickel.

16. The liquid fuel cell according to claim 15 with which said element is supported by porous carbon.

17. Said gas diffusion electrode Polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer, The liquid fuel cell according to any one of claims

14 to 16 containing at least one chosen from a group which consists of polyvinylidene fluoride and polychlorotrifluoroethylene resin.

18. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 17 further provided with a gas liquid separation film for separating a gas generated from said liquid fuel, and said liquid fuel.

5 19. The liquid fuel cell according to claim 18 with which said gas liquid separation film consists of microporous polytetrafluoroethylene membrane.

20. A gap which wants to choose said hydrogen absorption material from a hydrogen storing metal alloy and a carbon nanotube, or the liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 19 whose number is one.

10 21. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 20 with which said electrolyte layer contains solution which dissolved at least one chosen from a group which consists of KOH, NaOH, and LiOH.

22. The liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 21 with which said liquid fuel contains at least one chosen from a group which consists of NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, KH, and  
15 NaH.

23. Two or more power generation elements are a gap to be chosen from series and parallel, or the power plant electrically connected by one side, A power plant, wherein at least one of said the power generation elements is the liquid fuel cell according to any one of claims 1 to 22.

20 24. The power plant according to claim 23 which is a fuel cell which power generation elements other than said liquid fuel cell generate from hydrogen and oxygen.

25. The power plant according to claim 23 or 24 further provided with a means to lead a gas to other fuel cells in the same power plant from said liquid fuel cell. A system for including